

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-227517
(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl. G11B 5/702
G11B 5/706

(21)Application number : 07-055174 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 21.02.1995 (72)Inventor : TSUNOISHI YUTAKA
MASUYAMA KENICHI
EJIRI KIYOMI

(54) MAGNETIC RECORDING SYSTEM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a system having good preservable stability with lapse of time by using a polyvinyl chloride(PVC) resin as an essential component of binder resin and subjecting the particle surfaces of ferromagnetic powder to a surface treatment with an org. compd.

CONSTITUTION: This magnetic recording system consists of a magnetic recording medium provided with a magnetic layer mainly composed of the ferromagnetic powder and the binder resin on a nonmagnetic base and a thin-film magnetic head. The binder resin consists of the PVC resin as the essential component and further, the particle surfaces of the ferromagnetic powder are subjected to the surface treatment with the org. compd. The respective binders of the magnetic layer and nonmagnetic layer of the magnetic recording system consisting of the magnetic recording medium provided with the nonmagnetic layer composed mainly of inorg. nonmagnetic powder and the binder resin on the nonmagnetic base and the magnetic layer composed mainly of the ferromagnetic metallic powder and the binder resin thereon and the thin-film magnetic head are composed on the PVC resins as the essential components. The particle surfaces of the ferromagnetic metallic powder are subjected to the surface treatment with the org. compd. and the magnetic layer has a thickness of 0.05 to 1.0 μ m. The magnetic recording system with which the high transfer rate and high recording density are realized and which has the good preservable stability with lapse of time is thereby obt'd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-227517

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I.	技術表示箇所
G 1 1 B	5/702		G 1 1 B	5/702
	5/706			5/706

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平7-55174

(22)出願日 平成7年(1995)2月21日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 角石 裕

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 増山 健一

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 江尻 清美

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 磁気記録システム

(57)【要約】

【目的】薄膜磁気ヘッドを用いて高転送レート・高記録密度を実現でき、かつ経時保存安定性が良好な磁気記録システムを提供すること。

【構成】①非磁性支持体上に強磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする磁性層を設けた磁気記録媒体と薄膜磁気ヘッドよりなる磁気記録システムにおいて、該結合剤樹脂は塩化ビニル系樹脂を主成分とするものであり、さらに該強磁性粉末の粒子表面は少なくとも有機化合物で表面処理されていることおよび②非磁性支持体上に無機質非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層とその上に強磁性金属粉末と結合剤樹脂を主体とする磁性層を設けた磁気記録媒体と薄膜磁気ヘッドによりなる磁気記録システムにおいて、該磁性層と非磁性層の各結合剤樹脂は塩化ビニル系樹脂を主成分とするものであり、さらに該強磁性金属粉末の粒子表面は少なくとも有機化合物で表面処理され、かつ該磁性層は0.05～1.0μmの厚味であること。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に強磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする磁性層を設けた磁気記録媒体と薄膜磁気ヘッドよりなる磁気記録システムにおいて、該結合剤樹脂は塩化ビニル系樹脂を主成分とするものであり、さらに該強磁性粉末の粒子表面は少なくとも有機化合物で表面処理されていることを特徴とする磁気記録システム。

【請求項 2】 非磁性支持体上に無機質非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層とその上に強磁性金属粉末と結合剤樹脂を主体とする磁性層を設けた磁気記録媒体と薄膜磁気ヘッドによりなる磁気記録システムにおいて、該磁性層と非磁性層の各結合剤樹脂は塩化ビニル系樹脂を主成分とするものであり、さらに該強磁性金属粉末の粒子表面は少なくとも有機化合物で表面処理され、かつ該磁性層は 0.05～1.0 μm の厚みであることを特徴とする磁気記録システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気記録媒体と薄膜磁気ヘッドよりなる磁気記録システムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 データストレージ用磁気記録システムでは、高転送レート・高記録密度を実現するため薄膜磁気ヘッドが実用化されている。特に磁気テープを媒体とした方法では、高転送レート化のための薄膜磁気ヘッドのマルチトラック固定ヘッドが適している。これは薄膜磁気ヘッドはマルチトラックヘッドに加工しやすいからでもある。また再生ヘッドには、出力の高い磁気抵抗ヘッド (MRヘッド) が望ましい。

【0003】 一方、磁気記録媒体の磁性粉末は、磁性酸化鉄、CrO₂ より磁気特性の優れた磁性金属粉末が適している。また、磁性粉末を分散する結合剤樹脂は分散性・保存性の点で塩化ビニル系樹脂を使用することが望ましい。しかし、塩化ビニル系樹脂より発生する塩酸により薄膜磁気ヘッドが腐食されるという問題があり、塩化ビニル系樹脂 (以下、塩化ビニル系樹脂を塩ビ系樹脂ともいう) 使用の障害となっていた。この脱塩酸を考慮した塩ビ系樹脂、例えば分子内にエポキシ基を導入した日本ゼオン製 MR-110 でさえ充分とはいえなかった。

【0004】 また、特公平 6-42283 号公報の如く塩ビ系樹脂を使用せずポリウレタンを主体とした磁気記録媒体と薄膜 MRヘッド (富士通 F613A ドライブ) の組み合わせも開示されているが、ポリウレタンの分散性が塩ビ系樹脂に比べ悪く、磁性層表面が粗く高記録密度媒体に適さず、かつ経時によりポリウレタンが加水分解し、ヘッド汚れの原因となっていた。すなわち、磁気記録媒体の保存性に問題があった。

【0005】 すなわち、高転送レート・高記録密度を

現するための薄膜磁気ヘッドと共に使用される磁気記録媒体の結合剤樹脂として、ポリウレタンも適切でないことがわかり、このような薄膜磁気ヘッドと磁気記録媒体を使用する磁気記録システムにおいて上記ヘッド汚れおよび腐食を防止する方法が強く望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は薄膜磁気ヘッドを用いて高転送レート・高記録密度を実現でき、かつ経時保存安定性が良好な磁気記録システムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、①非磁性支持体上に強磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする磁性層を設けた磁気記録媒体と薄膜磁気ヘッドよりなる磁気記録システムにおいて、該結合剤樹脂は塩化ビニル系樹脂を主成分とするものであり、さらに該強磁性粉末の粒子表面は少なくとも有機化合物で表面処理されていることを特徴とする磁気記録システム、および②非磁性支持体上に無機質非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層とその上に強磁性金属粉末と結合剤樹脂を主体とする磁性層を設けた磁気記録媒体と薄膜磁気ヘッドによりなる磁気記録システムにおいて、該磁性層と非磁性層の各結合剤樹脂は塩化ビニル系樹脂を主成分とするものであり、さらに該強磁性金属粉末の粒子表面は少なくとも有機化合物で表面処理され、かつ該磁性層は 0.05～1.0 μm の厚みであることを特徴とする磁気記録システムにより達成できる。

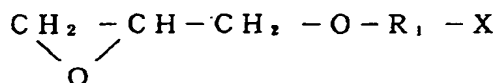
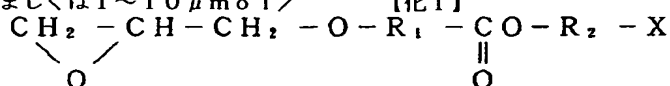
【0008】 本発明は磁気記録媒体の磁性層に含まれる強磁性粉末として、その粒子表面を少なくとも有機化合物で表面処理したものをを用いると共に磁性層の結合剤樹脂として塩ビ系樹脂を選定したことにより、また、該磁性層を非磁性層の上に 0.05～1.0 μm の厚みで設けると共に非磁性層の結合剤樹脂を塩ビ系樹脂とすることにより、薄膜磁気ヘッドによる磁気記録において高転送レート・高記録密度を実現でき、かつ経時保存安定性が良好な磁気記録システムが提供できることを見出したものである。

【0009】 本発明において、上記効果を奏する理由は下記のように考えられる。一般に塩ビ系樹脂は強磁性粉末に対する濡れが良く強磁性粉末を良好に分散させる機能を有する。しかし、上述したように塩ビ系樹脂は強磁性粉末の触媒作用により塩酸を生成し易いという欠点を有する。そこで、本発明では強磁性粉末の表面を少なくとも有機化合物で表面処理し、被覆することにより該触媒作用を抑制し、塩ビ系樹脂からの脱塩酸生成を抑制し、ひいては薄膜磁気ヘッドの腐食を防止し、経時保存性を確保することができる。

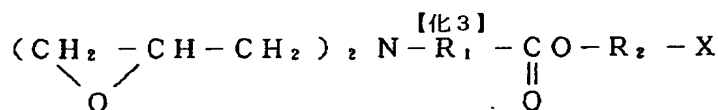
【0010】 以下、本発明に使用される各要素について説明する。本発明に使用される薄膜磁気ヘッドは、バルクヘッドに対し、記録再生効率が良く、高密度記録が可

① pK_a 3以下の有機酸：強磁性粉末や無機質非磁性粉末表面のOH基と当該有機酸が結合して、強固に吸着する。 pK_a が大きいと共存する脂肪酸と交換吸着が生じてしまう。該有機酸の強磁性粉末への吸着量は、強磁性粉末のBET法による比表面積に対して通常、 $0.3 \sim 30 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{mol}/$

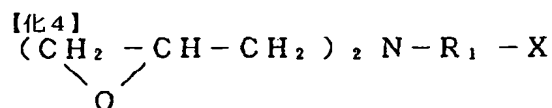
【化2】



【0020】

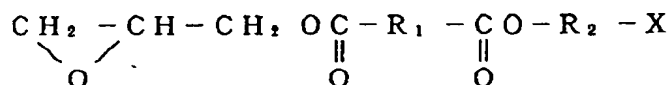


【0021】

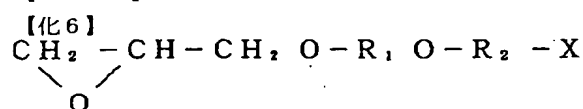


【0022】

【化5】

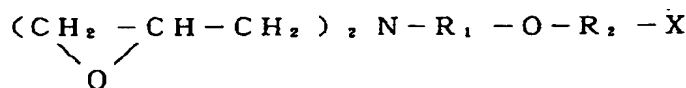


【0023】



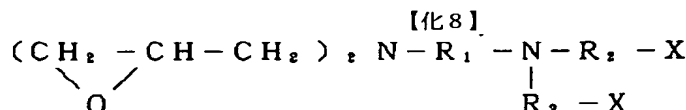
【0024】

【化7】



20

【0025】



【0026】シランカップリング剤の具体例としては以下のものが挙げられる。ビニルエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどがある。

【0027】チタネート系カップリング剤の具体例として、以下のものが挙げられる。イソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチルトリブチル)ビス(トリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアネートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリンイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イオプロピルトリアミルチタネート、テトライソプロピル

ビス(ジオクチルホスファイト)チタネートなどがある。

【0028】また、本発明において使用される表面処理剤としては、特開平3-185621号公報、特開平4-263116号公報に記載の有機燐化合物、特開平3-160617号公報に記載の有機酸、特開平3-73414号公報に記載の有機シラン化合物、特開平3-17821号公報に記載のアミノ基を有するカップリング剤、特開平2-297718号公報に記載の有機シラン化合物等を挙げることができる。

【0029】本発明に使用される有機化合物以外の表面処理剤としては、無機化合物の表面処理剤が挙げられ、具体的にはAl、Si、P、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn、Yまたはこれらの酸化物が挙げられる。無機化合物の表面処理剤は、通常、塩、水酸化物等の水溶液の形態で表面処理に使用される。該無機化合物の強磁性粉末への吸着量は、強磁性粉末に対し通常、0.1~10重量%、好ましくは1~10重量%である。また、該無機化合物の無機質非磁性粉末への吸着量は、無機質非磁性粉末に対して通常、0.05~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0030】本発明においては、強磁性粉末および無機質非磁性粉末は、これら無機化合物による表面処理の後、該有機化合物の表面処理剤により表面処理することもできる。特に無機質非磁性粉末にあっては、無機化合物による表面処理の後、該有機化合物の表面処理剤によ

30

40

50

り表面処理すると更にパーマロイ腐食の防止効果が増強されるので好ましい。

【0031】次に、本発明の磁性層に使用される強磁性粉末としては γ -FeOx ($x=1.33\sim1.5$)、Co変性 γ -FeOx ($x=1.33\sim1.5$)、FeまたはNiまたはCoを主成分(75%以上)とする強磁性合金微粉末、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなどの公知の強磁性粉末を使用できる。Feを主成分とする強磁性合金粉末の場合は、Feに対するCo含有量は0~20重量%、Ni含有量0~5%の範囲で目的に応じて比率を決めることが好ましい。針状比が2~20のものが使用できるが、4~8が好ましい。これらの強磁性粉末には、異方性や抗磁力の制御、磁化量の制御、分布の制御、腐食に対する安定性の改善などを目的として所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含有させることができる。

【0032】これらの強磁性粉末には、本発明における表面処理に悪影響を及ぼさない範囲で、あとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号報、特公昭47-22513号報、特公昭46-28466号報、特公昭46-38755号報、特公昭47-4286号報、特公昭47-12422号報、特公昭47-17284号報、特公昭47-18509号報、特公昭47-18573号報、特公昭39-10307号報、特公昭48-39639号報、米国特許3026215号報、同3031341号報、同3100194号報、同3242005号報、同3389014号報などに記載されている。

【0033】上記強磁性粉末の中で強磁性合金微粉末については少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性合金微粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法をあげることができる。複合有機酸塩(主としてシュウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分

圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【0034】強磁性粉末粒子をBET法による比表面積で表せば25~80m²/gであり、好ましくは35~60m²/gである。25m²/g以下ではノイズが高くなり、80m²/g以上では表面性が得にくく好ましくない。酸化鉄磁性粉末の σ_s は50emu/g以上、好ましくは70emu/g以上、であり、強磁性金属微粉末の場合は100emu/g以上が好ましく、さらに好ましくは110emu/g~170emu/gである。抗磁力は500~30000eが好ましく、更に好ましくは800~25000e以下である。

【0035】 γ 酸化鉄のタップ密度は0.5g/cc以上が好ましく、0.8~1.2g/ccであることがさらに好ましい。合金粉末の場合は0.2~0.8g/ccが好ましく、0.8g/cc以上に使用すると強磁性粉末の圧密過程で酸化が進みやすく、充分な σ_s を得ることが困難になる。0.2g/cc以下では分散が不十分になりやすい。 γ 酸化鉄を用いる場合、2価の鉄の3価の鉄に対する比は好ましくは0~20%でありさらに好ましくは5~10%である。また鉄原子に対するコバルト原子の量は0~15%、好ましくは2~8%である。

【0036】本発明の磁性層には六角板状の六方晶フェライトを用いることができる。六方晶フェライトとしてバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体、六方晶Co粉末が使用できる。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他、異方性の制御、磁化量の制御、分布の制御、温度特性の制御などのため、目的に応じ所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの元素を添加したものを使用することができるが、特に好ましいのはバリウムフェライト、ストロンチウムフェライトの各CoまたはTi置換体である。磁性層の長手方向のSF Dは0.3以下にすると抗磁力の分布が小さくなり好ましい。抗磁力を制御するためには、粒子径、粒子厚を制御する、六方晶フェライトのスピネル相の厚みを一定にする、スピネル相の置換元素の量を一定にする、スピネル相の置換サイトの場所を一定にする、などの方法がある。

【0037】本発明に用いられる六方晶フェライトの粒子径は六角板状の粒子の板の幅を意味し、電子顕微鏡を使用して測定する。本発明では粒子径(板径)は、0.01~0.2 μ m、特に好ましくは0.03~0.1 μ m

mの範囲に規定するものである。また、該微粒子の平均厚さ(板厚)は、 $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であるが特に $0.003 \sim 0.05 \mu\text{m}$ が好ましい。更に板状比(粒子径/板厚)は、 $1 \sim 15$ であり、好ましくは $3 \sim 7$ である。また、これら六方晶フェライト磁性体のBET法による比表面積(S_{BET})は通常、 $25 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $40 \sim 70 \text{m}^2/\text{g}$ である。 $25 \text{m}^2/\text{g}$ 以下ではノイズが高くなり、 $100 \text{m}^2/\text{g}$ 以上では表面性が得にくく、好ましくない。六方晶フェライト磁性体の抗磁力は、 $1000 \sim 4000 \text{Oe}$ が好ましく、更に好ましくは、 $1200 \sim 3000 \text{Oe}$ である。 1000Oe 未満では短波長出力が低下し、 4000Oe 以上ではヘッドによる記録がしにくく好ましくない。 σ_s は 50emu 以上、好ましくは $60 \text{emu}/\text{g}$ 以上である。タップ密度は $0.5 \text{g}/\text{cc}$ 以上が好ましく、 $0.8 \text{g}/\text{cc}$ 以上がさらに好ましい。

【0038】本発明の磁性層に含まれる強磁性粉末のその他の好ましい範囲は、ともに以下のとおりである。結晶子サイズは $100 \sim 450 \text{\AA}$ 、好ましくは $100 \sim 350 \text{\AA}$ である。強磁性粉末の r_{1500} は 1.5 以下であることが好ましい。更に好ましくは r_{1500} は 1.0 以下である。 r_{1500} とは磁気記録媒体を飽和磁化したのち反対の向きに 1500Oe の磁場をかけたとき反転せずに残っている磁化量の%を示すものである。強磁性粉末の含水率は $0.01 \sim 2\%$ とするのが好ましい。結合剤の種類によって該強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。

【0039】強磁性粉末のpHは中性～アルカリであることが望ましい。これは塩ビ系樹脂から発生した塩酸が強磁性粉末表面に吸着されテープ外に散逸せず、薄膜磁気ヘッドを腐食しにくくなるためである。特に好ましくは $7 \sim 10$ の範囲である。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合があるが、これらの総量が 300ppm 以下でなければならず、好ましくは 200ppm 以下、さらに好ましくは 100ppm 以下がよい。 300ppm より多いと非磁性層から供給される高級脂肪酸と反応し、脂肪酸金属塩を生成・析出させ、これがスペースロスとなる。

【0040】また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は 20 容量%以下、更に好ましくは、 5 容量%以下である。本発明の磁性層の B_r は通常、 $1000 \sim 4000$ 、好ましくは $2500 \sim 3500$ であり、SFDは 0.6 以下が好ましい。

【0041】本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ml}/100 \text{g}$ 、粒子径は $5 \text{nm} \sim 300 \text{nm}$ 、pHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10\%$ 、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{g}/\text{cc}$ 、が好ましい。本発明に用いら

れるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量の $0.1 \sim 30$ 重量%でもちいることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは磁性層、非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。本発明の磁性層で利用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0042】本発明に用いられる研磨剤は、具体的には、 α 化率 90% 以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度 6 以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が 90% 以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は $0.3 \sim 2 \text{g}/\text{cc}$ 、含水率は $0.1 \sim 5\%$ 、pHは $2 \sim 11$ 、比表面積は $1 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ 、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、粒状、球状、サイコロ状のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製：AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT100、日本化学工業社製：G5、G7、S-1、戸田工業社製：TF-100、TF-140などがあげられる。これらの研磨剤はあらか

じめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は5個/100 μm^2 以上が好ましい。

【0043】また、形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、粒状、米粒状、板状いずれでもかまわない。針状強磁性粉末の場合、針状比は12以下が好ましい。これらの強磁性粉末のSFD0.6以下を達成するためには、強磁性粉末のHcの分布を小さくする必要がある。そのためには、ゲータイトの粒度分布をよくする、 γ -ヘマタイトの焼結を防止する、遅くする方法がある。

【0044】次に本発明の磁性層を非磁性層の上に設ける場合に使用される非磁性層について説明する。本発明の非磁性層に用いられる無機質非磁性粉末は、例えば金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機質化合物としては例えば α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、2硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタンである。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005 \sim 2 μ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせた、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。取分け好ましいのは0.01 μ ～0.2 μ である。タップ密度は0.05 \sim 2g/cc、好ましくは0.2 \sim 1.5g/ccである。含水率は0.1 \sim 5%好ましくは0.2 \sim 3%である。pHは2 \sim 11であるが、6 \sim 9の間が特に好ましい。比表面積は1 \sim 100m 2 /g、好ましくは5 \sim 50m 2 /g、更に好ましくは7 \sim 40m 2 /gである。結晶子サイズは0.01 μ ～2 μ が好ましい。DBPを用いた吸油量は5 \sim 100ml/100g、好ましくは10 \sim 80ml/100g、更に好ましくは20 \sim 60ml/100gである。比重は1 \sim 12、好ましくは3 \sim 6である。形状は針状、球状、多面体状、板状、六角板状のいずれでも良い。強熱減量は20%以下であることが好ましい。本発明に用いられる上記無機粉末のモース硬度は4 \sim 10のものが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは0.8 \sim 1.5が好ましく、更に好ましいのは0.9 \sim 1.2である。ステアリン酸(SA)吸着量は1 \sim 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは2 \sim 15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。下層非磁性無機粉末の25 $^{\circ}\text{C}$ での水への湿潤熱は200erg/cm 2 ～600erg/cm 2 がの範囲にあることが好ましい。

また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。100 \sim 400 $^{\circ}\text{C}$ での表面の水分子の量は1 \sim 10個/100 \AA が適当である。水中での等電点のpHは3 \sim 6の間にあることが好ましく、更に好ましくは7 \sim 10である。

【0045】これらの粉体の表面はAl $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ 、TiO $_2$ 、ZrO $_2$ 、SnO $_2$ 、Sb $_2$ O $_3$ 、ZnOで表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ 、TiO $_2$ 、ZrO $_2$ 、であるが、更に好ましいのはAl $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ 、ZrO $_2$ である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する構造、その逆の構造を取ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0046】本発明に用いられる無機質非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製UA5600、UA5605、ナノタイト、住友化学製AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-55、HIT-100、ZAG1、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-120、TF-140、R516、DPN250、DPN250BX、石原産業製TTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、FT-1000、FT-2000、FTL-100、FTL-200、M-1、S-1、SN-100、R-820、R-830、R-930、R-550、CR-50、CR-80、R-680、TY-50、E303、チタン工業製ECT-52、STT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、三菱マテリアル製T-1、日本触媒NS-O、NS-3Y、NS-8Y、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、BF-1L、BF-10P、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、チタン工業製Y-LOP及びそれを焼成した物。

【0047】特に好ましい無機質非磁性粉末は二酸化チタンであるので、二酸化チタンを例に製法を詳しく記す。これらの酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法はイルミナイトの源鉱石を硫酸で蒸解し、Ti、Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタン溶液を濾過精製後、熱加水分解を行なって、含水酸化チタンを沈澱させる。これを濾過洗浄後、夾雑不純物を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80 \sim 1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核剤の種類によりわけられる。この粗

酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法は原鉱石は天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、TiはTiCl₄にFeはFeCl₂となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体のTiCl₄と分離される。得られた粗TiCl₄は精留により精製した後核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0048】表面処理は具体的には、上記酸化チタン素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行なわれ、その後、微粒スラリーは表面処理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆を行うことにより実施することが挙げられる。まず、所定量のAl, Si, Ti, Zr, Sb, Sn, Znなどの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で酸化チタン粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリーpHを調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。また、水系ばかりでなく酸化チタン粉末にAlCl₃, SiCl₄の蒸気を通じその後水蒸気を流入してAl, Si表面処理を施すことも可能である。その他の顔料の製法については"Characterization of Powder Surfaces" Academic Pressを参考にすることができる。

【0049】また、非磁性層にはカーボンブラックを含有されることができ、公知の効果であるRsを下げることができる。このためにはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は100~500m²/g、好ましくは150~400m²/g、DBP吸油量は20~400ml/100g、好ましくは30~200ml/100gである。粒子径は5μm~80μm、好ましくは10~50μm、さらに好ましくは10~40μmである。pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製、#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アク

ゾー社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編」を参考にすることができる。

【0050】本発明に用いられる有機質無機粉末はアクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂が使用される。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記載されているようなものが使用できる。

【0051】非磁性層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は上層磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。なお、本発明における非磁性層とは上述した如く無機質非磁性粉末を主成分としたものであり、本発明の効果が発揮される範囲において、少量の磁性体が含まれる場合も本発明の非磁性層の範疇に属するものである。少量の磁性体とは無機質非磁性粉末に対して20重量%以下である。20重量%を越えると本発明の効果は失われる。

【0052】本発明の磁性層あるいは更に非磁性層に使用される塩ビ系樹脂としては、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0053】塩化ビニル系共重合体としては、好ましくは、エポキシ基含有塩化ビニル系共重合体が挙げられ、塩化ビニル繰返し単位と、エポキシ基を有する繰返し単位と、所望により-SO₃M、-OSO₃M、-COOMおよび-PO(OM)₂（以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属）等の極性基を有する繰返し単位とを含む塩化ビニル系共重合体が挙げられる。エポキシ基を有する繰返し単位との併用では、-SO₃Naを有する繰返し単位を含むエポキシ基含有塩化ビニル系共重合体が好ましい。

【0054】極性基を有する繰返し単位の共重合体中における含有率は、通常0.01~5.0モル%（好ましくは、0.5~3.0モル%）の範囲内にある。エポキシ基を有する繰返し単位の共重合体中における含有率

は、通常1.0～30モル%（好ましくは1～20モル%）の範囲内にある。そして、塩化ビニル系重合体は、塩化ビニル繰返し単位1モルに対して通常0.01～0.5モル（好ましくは0.01～0.3モル）のエポキシ基を有する繰返し単位を含有するものである。

【0055】エポキシ基を有する繰返し単位の含有率が1モル%より低いか、あるいは塩化ビニル繰返し単位1モルに対するエポキシ基を有する繰返し単位の量が0.01モルより少ないと塩化ビニル系共重合体からの塩酸ガスの放出を有効に防止することができないことがあり、一方、30モル%より高いか、あるいは塩化ビニル繰返し単位1モルに対するエポキシ基を有する繰返し単位の量が0.5モルより多いと塩化ビニル系共重合体の硬度が低くなることがあり、これを用いた場合には磁性層の走行耐久性が低下することがある。

【0056】また、特定の極性基を有する繰返し単位の含有率が0.01モル%より少ないと強磁性粉末の分散性が不十分となることがあり、5.0モル%より多いと共重合体が吸湿性を有するようになり耐候性が低下することがある。通常、このような塩化ビニル系共重合体の数平均分子量は、1.5万～6万の範囲内にある。

【0057】このようなエポキシ基と特定の極性基を有する塩化ビニル系共重合体は、例えば、次のようにして製造することができる。例えばエポキシ基と、極性基として $-SO_3N$ とが導入されている塩化ビニル系共重合体を製造する場合には、反応性二重結合と、極性基として $-SO_3Na$ とを有する2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム（反応性二重結合と極性基とを有する単量体）およびジグリシジルアクリレートとを低温で混合し、これと塩化ビニルとを加圧下に、100℃以下の温度で重合させることにより製造することができる。

【0058】上記の方法による極性基の導入に使用される反応性二重結合と極性基とを有する単量体の例としては、上記の2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの外に2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびそのナトリウムあるいはカリウム塩、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチルおよびナトリウムあるいはカリウム塩、（無水）マレイン酸および（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸-2-リン酸エステルを挙げることができる。

【0059】また、エポキシ基の導入には、反応性二重結合とエポキシ基とを有する単量体として一般にグリシジル（メタ）アクリレートを用いる。なお、上記の製造法の外に、例えば、塩化ビニルとビニルアルコールなどの重合反応により多官能-OHを有する塩化ビニル系共重合体を製造し、この共重合体と、以下に記載する極性基および塩素原子を含有する化合物とを反応（脱塩酸反応）させて共重合体に極性基を導入する方法を利用す

ることができる。

【0060】 $ClCH_2CH_2SO_3M$ 、
 $ClCH_2CH_2OSO_3M$ 、
 $ClCH_2COOM$ 、
 $ClCH_2PO(OM)_2$

また、この脱塩酸反応を利用するエポキシ基の導入には通常はエピクロロヒドリンを用いる。

【0061】なお、該塩化ビニル系共重合体は、他の単量体を含むものであってもよい。他の単量体の例としては、ビニルエーテル（例、メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル）、 α -モノオレフィン（例、エチレン、プロピレン）、アクリル酸エステル（例、（メタ）アクリル酸メチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の官能基を含有する（メタ）アクリル酸エステル）、不飽和ニトリル（例、（メタ）アクリロニトリル）、芳香族ビニル（例、スチレン、 α -メチルスチレン）、ビニルエステル（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等）が例示される。

【0062】また、これら塩ビ系樹脂を併せて従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100～150℃、数平均分子量が1000～200000、好ましくは10000～100000、重合度が約50～1000程度のものである。このような例としては、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0063】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネート-ポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。

【0064】本発明に使用する樹脂として、好ましいものは、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれ

らにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0065】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 OH 、 NR_2 、 N^+R_3 (Rは炭化水素基)、エポキシ基、 SH 、 CN 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ mol/g であり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ mol/g である。

【0066】本発明に用いられるこれらの塩ビ系樹脂の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、日本ゼオン社製MR110、MR100、MR104、400X-110Aが挙げられる。ポリウレタン樹脂の具体的な例としては、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8600、UR-5500、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製サンプレンSP-150、旭化成社製サランF310、F210などが挙げられる。

【0067】本発明の非磁性層に用いられる結合剤は、無機質非磁性粉末に対し、また磁性層に用いられる結合剤は、強磁性粉末に対し、5～50重量%の範囲、好ましくは10～30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20重量%、ポリイソシアネートは2～20重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 100^\circ C$ 、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.05～10 Kg/cm^2 、降伏点は0.05～10 Kg/cm^2 が好まし

い。

【0068】本発明の磁気記録媒体は、少なくとも強磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする磁性層を非磁性支持体上に設けたものである。該磁性層は単層でも複層でもよい。該複層は連続したものでも非磁性層を介した不連続したものでもよい。即ち、前述した如く磁性層と非磁性支持体の間に無機質非磁性粉末および結合剤樹脂を主体とする非磁性層を設けてもよい。該非磁性層も単層でも複層でもよい。本発明において磁性層を非磁性層の上に設けた場合の当該磁性層の厚味は単層構造の場合はその厚さを言い、当該磁性層が連続した複層構造の場合は本発明の構成を満足する層の総和を言う。尚、非磁性層を下層または下層非磁性層、下層を設けた場合、その上に設けた磁性層を上層または上層磁性層ともいう。

【0069】本発明の磁気記録媒体が二層以上からなる場合は、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ各層(例えば非磁性層、磁性層)とで変えることはもちろん可能であり、多層媒体に関する公知技術を適用できる。例えば、各層でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にする為には、非磁性層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることにより達成される。

【0070】本発明の構成層に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とももちいることができる。

【0071】本発明で上層および下層に使用される高級脂肪酸としては、主に炭素数10～26の一塩基性脂肪酸で飽和でも不飽和でもかまわず、また直鎖状でも分岐していても使用でき、COOHが結合している炭素は一

級、二級、三級どれでも使用できる。これらの具体例としては、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸、リノレン酸、エライジン酸等が挙げられる。添加量は非磁性層の場合、無機質非磁性粉末（二種以上の場合はその総和）に対し、0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは、0.1～5重量%である。上層の場合、強磁性金属粉末に対して0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは、0.1～5重量%である。

【0072】また、本発明では目的に応じて他の潤滑剤、添加剤を用いてもかまわない。添加剤としては、潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール、炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン、炭素数10～24の脂肪酸とアルコールからなる脂肪酸エステル（分岐、不飽和でもかまわない）などが使用できる。これらの具体例としてはステアリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、ステアリン酸ブチル、オレイン酸オレイル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルピタンモノステアレート、アンヒドロソルピタンジステアレート、アンヒドロソルピタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。

【0073】また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、ア

ミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベグダイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも10.0%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

10 【0074】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は非磁性層、磁性層でその種類、量を必要に応じて使い分けることができる。例えば、非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなどが考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

20 【0075】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

30 【0076】本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製、NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42, NAA-44, カチオンSA, カチオンMA, カチオンA, カチオンBB, ナイミーンL-201, ナイミーンL-202, ナイミーンS-202, ノニオンE-208, ノニオンP-208, ノニオンS-207, ノニオンK-204, ノニオンNS-202, ノニオンNS-210, ノニオンHS-206, ノニオンL-2, ノニオンS-2, ノニオンS-4, ノニオンO-2, ノニオンLP-20R, ノニオンPP-40R, ノニオンSP-60R, ノニオンOP-80R, ノニオンOP-85R, ノニオンLT-221, ノニオンST-221, ノニオンOT-221, モノグリMB, ノニオンDS-60, アノンBF, アノンLG, ブチルステアレート、ブチルラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205, FAL-123、新日本理化学社製、エヌジェルブLO、エヌジョルブIPM、サンソサイザーE4030、信越化学社製、TA-3, KF-96, KF-96L, KF96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF907, KF851, X-22-81

9, X-22-822, KF905, KF700, KF393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935, ライオンアーマー社製、アーマイドP、アーマイドC、アームスリップCP、ライオン油脂社製、デュオミンTDO、日清製油社製、BA-41G、三洋化成社製、プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200、イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネットDS-1000、イオネットDO-200などがあげられる。

【0077】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は下層を設ける場合、上層と下層でその種類、量を変えてもかまわない。下層に揮発性の高い溶媒を用い、表面性を向上させる、磁性層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、磁性層に溶解性パラメーターの高い溶媒を用い充填度を上げる等がその例として挙げられるが、これらの例に限られたものではないことは無論である。

【0078】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は、非磁性支持体と磁性層からなる場合、非磁性支持体が1~100 μ m、好ましくは6~20 μ m、磁性層厚味が0.5~10 μ m、好ましくは1~5 μ mであり、非磁性支持体と非磁性層と磁性層からなる場合、非磁性支持体は前述と同じで、非磁性層厚味が0.5~10 μ m、好ましくは1~5 μ m、磁性層は0.05~1.0 μ m、好ましくは0.05~0.8 μ mである。磁性層と非磁性層を合わせた厚みは非磁性支持体の厚みの1/100~2倍の範囲で用いられる。また、非磁性支持体と下層の

間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗り層厚みは0.01~2 μ m、好ましくは0.02~0.5 μ mである。また、非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 μ m、好ましくは0.3~1.0 μ mである。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0079】本発明に用いられる非磁性支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、アラミド、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。

【0080】本発明の目的を達成するには、非磁性支持体として中心線平均表面粗さRaが0.03 μ m以下、好ましくは0.02 μ m以下、さらに好ましくは0.01 μ m以下のものを使用すること好ましい。これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1 μ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィルターの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィルターとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。

【0081】本発明に用いられる非磁性支持体のテープ走行方向のF-5値は好ましくは5~50Kg/m²、テープ幅方向のF-5値は好ましくは3~30Kg/mm²であり、テープ長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。また、支持体のテープ走行方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100Kg/mm²、弾性率は100~2000Kg/mm²が好ましい。

【0082】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分

割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。非磁性塗料は磁性塗料に準じて調製できる。

【0083】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程としてを用いることができることはもちろんである。混練装置としては、オープンニーダー、連続ニーダーまたは加圧ニーダーなどがあるが、混練の際には、強磁性粉末または無機質非磁性粉末と結合剤樹脂のすべてまたはその一部（ただし、全結合剤樹脂の30重量%以上が好ましい）および強磁性粉末または無機質非磁性粉末100重量部に対し、15～500重量部の範囲の溶剤を混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338、特開昭64-79274に記載されている。また、非磁性層液を調整する場合には高比重の分散媒体を用いることが望ましく、ジルコニアビーズ、金属ビーズが好適である。

【0084】本発明のような重層構成の磁気記録媒体を塗布する装置、方法の例として以下のような構成を提案

1、磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、下層を塗布、乾燥の後、特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する。

【0085】2、磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する。

【0086】3、特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

4、特開平2-174965に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する。

【0087】なお、強磁性粉末の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液に剪断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471に開示されている数値範囲を満足する必要がある。

【0088】本発明において、重層磁気記録媒体を作成するためには上記方法が好ましい。2層の磁性層と1層

の非磁性層を設ける場合も上記方法を3層用に応用することは容易に可能である。しかし、例えば非磁性層を塗布し乾燥したのち、その上に下層磁性層および上層磁性層を同時に設ける方法、非磁性層と下層磁性層を同時に設け乾燥したのち、その上に上層磁性層を設ける方法を用いることもできる。

【0089】本発明の製造において使用される配向装置は公知のものを用いることができるが、同極対向コバルト磁石、ソレノイド磁石、超伝導磁石が好ましい。乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様にするのが好ましく、塗布速度は20～1000m/分、乾燥風の温度は60℃以上が好ましい。1000G以上のソレノイドと2000G以上のコバルト磁石を併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。また、ディスク媒体として本発明を適用する場合は、むしろ配向をランダム化するような配向法が必要である。

【0090】本発明の製造に使用されるカレンダー処理ロールとしては、エポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールが挙げられる。処理温度は好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。線圧力は好ましくは200Kg/cm～500Kg/cm、さらに好ましくは300Kg/cm～400Kg/cmである。

【0091】本発明の磁気記録媒体の磁性層面およびその反対面のSUS420Jに対する摩擦係数は0.5以下、好ましくは0.3以下、磁性層の表面固有抵抗は $10^4 \sim 10^{11}$ オーム/sqであることが望ましく、バック面の表面固有抵抗は $10^4 \sim 10^8$ オーム/sqであることが望ましい。帯電位は-500Vから+500V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100～2000Kg/mm²、破断強度は好ましくは1～30Kg/cm²、磁気記録媒体の弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100～1500Kg/mm²、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。

【0092】磁性層の弾性率は長手方向、幅方向とも100～2000Kg/mm²、非磁性層の弾性率は長手方向、幅方向とも100～2000Kg/mm²、上層、下層の強度は目的に応じて異なってもかまわない。磁性層、非磁性層に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m²以下、さらに好ましくは10mg/m²以下である。

【0093】磁性層が有する空隙率は好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは10容量%以下である。本発明の磁気記録媒体の磁気特性は、磁場5kOeで測定

した場合、テープ走行方向の角型比は0.70以上であり、好ましくは0.80以上さらに好ましくは0.90以上である。テープ走行方向に直角な二つの方向の角型比は走行方向の角型比の80%以下となることが好ましい。磁性層のSFDは0.6以下であることが好ましい。

【0094】本発明の磁気記録媒体は磁性層と非磁性層を有することがよい効果的であるが、目的に応じ磁性層と非磁性層でこれらの物理特性を変えることができるの

①磁性層

強磁性金属粉末 組成	Fe/Co=90/10	100部
Hc	1800Oe、BET法による比表面積	58m ² /g
結晶子サイズ	175Å、長軸長	0.1μm、針状比 7
σs	130emu/g、pH	8.6
水溶性Na	70ppm、水溶性Ca	10ppm、水溶性Fe 10ppm
塩化ビニル系共重合体 (日本ゼオン社製MR-110)		12部
-SO ₃ Na 含有量:	5×10 ⁻⁶ eq/g、重合度	350
エポキシ基 (モノマー単位で)	3.5重量%	
ポリエステルポリウレタン樹脂		3部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI		
=	0.9/2.6/1	
-SO ₃ Na 基	1×10 ⁻⁴ eq/g含有	
ポリイソシアネート (日本ポリウレタン社製コロネートL)		3部
α-アルミナ (粒子サイズ)	0.3μm	5部
カーボンブラック (粒子サイズ)	0.10μm	0.5部
ブチルステアレート		1部
ステアリン酸		2部
メチルエチルケトン		150部
シクロヘキサノン		50部

②非磁性層

無機質非磁性粉末: TiO ₂ 結晶系ルチル		90部
平均一次粒子径	0.035μm、BET法による比表面積	40m ² /g
pH	7 TiO ₂ 含有量	90%以上、
DBP吸油量	27~38g/100g、	
表面処理剤 Al ₂ O ₃	1.5重量%	
カーボンブラック		10部
平均一次粒子径	16nm	
DBP吸油量	80ml/100g	
pH	8.0	
BET法による比表面積	250m ² /g	
揮発分	1.5%	
塩化ビニル系共重合体 (日本ゼオン社製MR-110)		12部
-SO ₃ Na、エポキシ基含有		
ポリエステルポリウレタン樹脂		5部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI		
=	0.9/2.6/1	
-SO ₃ Na 基	1×10 ⁻⁴ eq/g含有	
ポリイソシアネート (日本ポリウレタン社製コロネートL)		3部
ブチルステアレート		1部

は容易に推定されることである。例えば、非磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に磁性層の弾性率を非磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0095】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

基本処方

ステアリン酸
メチルエチルケトン
シクロヘキサノン

上記2つの塗料のそれぞれについて、各成分を連続ニーダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には1部、磁性層の塗布液には3部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層用塗料および磁性層用塗料をそれぞれ調製した。

【0096】＜磁気記録媒体の作成の基本工程＞

A. 磁性層のみで非磁性層を設けない場合
得られた磁性層用塗料を乾燥後の厚さが、3.0 μ mとなるように厚さ10 μ mで中心線表面粗さが0.01 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布を行い、塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と1500Gの磁力を持つソレノイドにより配向させ乾燥後、乾燥後の厚さが0.5 μ mとなるようにバック層を塗布し、金属ロールのみから構成される7段のカレンダで線圧300Kg/cm、温度90℃にて処理を行い、1/2吋幅にスリットし、データストレージテープを製造した。

B. 非磁性層および磁性層を設ける場合
磁性層の下に非磁性層を設ける場合は、得られた非磁性層用塗料を乾燥後の厚さが、2.7 μ mとなるように、さらにその直後にその上に磁性層の厚さが0.3 μ mとなるように、厚さ10 μ mで中心線表面粗さが0.01 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と1500Gの磁力を持つ

2部
150部
50部

ソレノイドにより配向させ乾燥後、乾燥後の厚さが0.5 μ mとなるようにバック層を塗布し、金属ロールのみから構成される7段のカレンダで線圧300Kg/cm、温度90℃にて処理を行い、1/2吋幅にスリットし、3480型1/2カートリッジに400m巻き込みデータストレージテープを製造した。

10 ③薄膜磁気ヘッド

記録ヘッド

構造：2ターン薄膜コイルをCo系アモルファス磁性薄膜ヨークで挟持したインダクティブヘッドである。

【0097】トラック幅：80 μ m

ギャップ長：0.8 μ m

再生ヘッド

構造：両シールド型シャントバイアスMR（磁気抵抗効果）ヘッドである。MR素子はFeNi（パーマロイ）合金薄膜である。

20 【0098】トラック幅：45 μ m

ギャップ長：0.3 μ m

④磁気記録システム

記録再生ヘッドを3480型1/2インチカートリッジ磁気テープ記録装置である富士通製F613Aドライブに装着し、磁気記録システムを作った。

【0099】以下、表1（磁性層）、表2（非磁性層）に従って下記実施例および比較例の各試料を作成した。

【0100】

【表1】

表1

	磁 性 層				
	強磁性粉末			結合剤樹脂 種類	厚味 μm
	種類	表面処理剤			
		種類	処理量 μmol/m ²		
実施例 1	強磁性金属粉末	フェニルホスホン酸	3	MR110/ポリウレタン	3
実施例 2	強磁性金属粉末	エチン化合物	3	MR110/ポリウレタン	3
実施例 3	強磁性金属粉末	S C 剤	3	MR110/ポリウレタン	3
実施例 4	強磁性金属粉末	フェニルホスホン酸	0.5	MR110/ポリウレタン	3
実施例 5	強磁性金属粉末	フェニルホスホン酸	10	MR110/ポリウレタン	3
実施例 6	強磁性金属粉末	フェニルホスホン酸	3	MR110/ポリウレタン	0.3
実施例 7	強磁性金属粉末	フェニルホスホン酸	3	MR110/ポリウレタン	0.3
実施例 8	強磁性金属粉末	フェニルホスホン酸	3	MR110/ポリウレタン	0.3
実施例 9	強磁性金属粉末	フェニルホスホン酸	3	MR110/ポリウレタン	0.3
実施例10	強磁性金属粉末	フェニルホスホン酸	3	MR110/ポリウレタン	1
比較例 1	CrO ₂	無し	—	ポリウレタン	3
比較例 2	強磁性金属粉末	無し	—	ポリウレタン	3
比較例 3	強磁性金属粉末	無し	—	MR110/ポリウレタン	3
比較例 4	強磁性金属粉末	無し	—	MR110/ポリウレタン	0.3

【0101】

【表2】

表2

	非 磁 性 層					
	無機質非磁性粉末				結合剤樹脂 種類	厚味 μm
	種類	粒径 μm	表面処理剤			
			種類	処理量 μmol/m ²		
実施例1	非磁性層なし	—	—	—	—	—
実施例2	非磁性層なし	—	—	—	—	—
実施例3	非磁性層なし	—	—	—	—	—
実施例4	非磁性層なし	—	—	—	—	—
実施例5	非磁性層なし	—	—	—	—	—
実施例6	TiO ₂ /ナフ	0.03	無し	—	MR110/ネウレタン	2.7
実施例7	TiO ₂ /ナフ	0.03	フェニルホスホン酸	3	MR110/ネウレタン	2.7
実施例8	αFe ₂ O ₃	0.02	フェニルホスホン酸	3	MR110/ネウレタン	2.7
実施例9	BaSO ₄	0.04	フェニルホスホン酸	3	MR110/ネウレタン	2.7
実施例10	TiO ₂ /ナフ	0.03	フェニルホスホン酸	3	MR110/ネウレタン	2
比較例1	非磁性層なし	—	—	—	—	—
比較例2	非磁性層なし	—	—	—	—	—
比較例3	非磁性層なし	—	—	—	—	—
比較例4	TiO ₂ /ナフ	0.03	—	—	—	2

【0102】実施例1

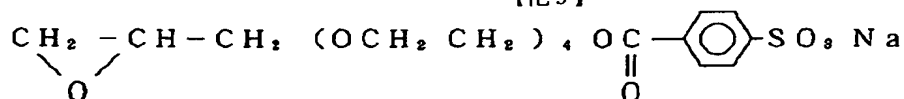
磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を強磁性金属粉末と結合剤樹脂と同時に2.7部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $3\mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層は設けない。

実施例2

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤として以下の化学式で表されるエポキシ基含有化合物を強磁性金属粉末と結合剤樹脂と同時に7.9部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $3\mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層は設けない。

40 【0103】

【化9】



【0104】実施例3

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてシランカップリング剤（SC剤）の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを強磁性金属粉末と結合剤樹脂と同時に3.4部添加した。これは強磁性金属粉末

の比表面積に対し $3\mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層は設けない。

【0105】実施例4

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を強磁性金属粉末と結合剤樹脂

50

と同時に 0.46 部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層は設けない。

【0106】実施例 5

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を強磁性金属粉末と結合剤樹脂と同時に 9.2 部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層は設けない。

実施例 6

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を強磁性金属粉末と結合剤樹脂と同時に 2.7 部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層基本処方の非磁性層用塗料を用い、基本工程 B により重層構成とした。

【0107】実施例 7

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を強磁性金属粉末と結合剤樹脂と同時に 2.7 部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層基本処方に対し無機質非磁性粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を無機質非磁性粉末と結合剤樹脂と同時に 2.4 部添加（これは無機質非磁性粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当）した非磁性層用塗料を作成し、基本工程 B により重層構成とした。

【0108】実施例 8

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を強磁性金属粉末と結合剤樹脂と同時に 2.7 部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層基本処方に対し無機質非磁性粉末を以下の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ に変更し、表面処理剤としてフェニルホスホン酸を無機質非磁性粉末と結合剤樹脂と同時に 2.1 部添加（これは非磁性粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当）した非磁性層用塗料を作成し、基本工程 B により重層構成とした。

【0109】

$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 90 部
平均一次粒径 0.03 μm
BET 法による比表面積 $50 \text{m}^2/\text{g}$

実施例 9

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を強磁性金属粉末と結合剤樹脂

と同時に 2.7 部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層基本処方に対し無機質非磁性粉末を以下の BaSO_4 に変更し、表面処理剤としてフェニルホスホン酸を無機質非磁性粉末と結合剤樹脂と同時に 3.0 部添加（これは非磁性粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当）した非磁性層用塗料を作成し、基本工程 B により重層構成とした。

【0110】

10 BaSO_4 90 部
平均一次粒径 0.04 μm
BET 法による比表面積 $50 \text{m}^2/\text{g}$

実施例 10

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を強磁性金属粉末と結合剤樹脂と同時に 2.7 部添加した。これは強磁性金属粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当する。非磁性層基本処方に対し無機質非磁性粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を無機質非磁性粉末と結合剤樹脂と同時に 2.4 部添加（これは非磁性粉末の比表面積に対し $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に相当）した非磁性層用塗料を作成し、基本工程 B により重層構成とした。磁性層の厚味は 1.0 μm 、非磁性層の厚味は 2.0 μm とした。

【0111】比較例 1

磁性層基本処方に対し、強磁性金属粉末を以下の CrO_2 磁性体に変更し、かつ塩化ビニル系共重合体を使用せず、ポリエステルポリウレタン樹脂を 15 部使用し、基本工程 A により試料を作成した。

比較例 2

30 磁性層基本処方に対し、塩化ビニル系共重合体を使用せず、ポリエステルポリウレタン樹脂を 15 部使用し、基本工程 A により試料を作成した。

【0112】比較例 3

磁性層基本処方を用い、基本工程 A により試料を作成した。

比較例 4

磁性層および非磁性層共に基本処方を用い、基本工程 B により試料を作成した。磁性層厚味を 0.3 μm 、非磁性層厚味を 2.0 μm とした。

40 【0113】上記得られた試料を下記により評価し、その結果を表 3 に示す。

【0114】

【表 3】

表3

	Hc (Oe)	Br (Gs)	Ra (μ m)	再生出力 (%)	ヘッド汚 れ (点)	パーマロ イ腐食 (点)
実施例1	1830	2900	3	910	5	4
実施例2	1815	2800	3.5	860	5	4
実施例3	1810	2750	3.7	850	5	4
実施例4	1800	2750	3.5	870	5	4
実施例5	1820	2850	3.2	900	5	4
実施例6	1830	2900	2.6	950	5	5
実施例7	1830	2900	2.2	1000	5	5
実施例8	1830	2900	2.3	985	5	5
実施例9	1830	2900	2.4	960	5	5
実施例10	1830	2900	2.6	960	5	5
比較例1	520	1400	8	100	1	4
比較例2	1750	2500	6	720	2	4
比較例3	1800	2750	5	760	5	1
比較例4	1800	2750	4	880	5	2

【0115】評価方法

・Hc、Br

振動試料型磁束計（東英工業社製）を用い、Hm5kOeで測定した。

・表面粗さRa

3D-MIRAUを用いて表面粗さを測定した。WYKO社製TOPO3Dを用いてMIRAU法で約250×250 μ mの面積の中心線表面粗さRaを測定した。

【0116】・再生出力（4.5MHz出力）

テープを3.5m/秒で走行させ、4.5MHz信号を記録再生した時の出力をオシロスコープで測定した。比較例1を100%とし相対評価した。

・ヘッド汚れ（60℃、90%保存後）

試料を60℃、90%RH雰囲気中に4週間保存した後、上記ドライブで連続5巻走行させ、ヘッドに付着した汚れを5点法で評価した。

【0117】

5：磁気ヘッドに付着した汚れの幅が15 μ m未満
 4：磁気ヘッドに付着した汚れの幅が15～30 μ m
 3：磁気ヘッドに付着した汚れの幅が31～45 μ m
 2：磁気ヘッドに付着した汚れの幅が46～60 μ m
 1：磁気ヘッドに付着した汚れの幅が61 μ m以上

・パーマロイ腐食

100 μ mのベース上にMRヘッドと同じ組成のパーマロイ・スパッター膜を作成する。このパーマロイ膜とテープ磁性層を密着させ、26mm×76mmのスライドガラスにはさみ100gの重りを乗せ、60℃、90%RHの雰囲気中に4週間保存した後、パーマロイの腐食

の程度を5点法で評価した。

【0118】5：パーマロイ膜面が腐食した面積がテープと接触していた面積の1/4未満

4：パーマロイ膜面が腐食した面積がテープと接触していた面積の1/4以上1/2未満

3：パーマロイ膜面が腐食した面積がテープと接触していた面積の1/2以上3/4未満

2：パーマロイ膜面が腐食した面積がテープと接触していた面積の3/4以上1/1未満

1：パーマロイ膜面が腐食した面積がテープと接触していた面積のほぼ全面

表3から、実施例1～3は強磁性金属粉末を表面処理剤で被覆したため、塩ビ系樹脂の脱塩反応に対する触媒効果が低下し、反応が進みにくくなりパーマロイ腐食が改善された。ポリウレタンの加水分解によるヘッド汚れが防止され、電磁変換特性が良好である。

【0119】実施例4は、強磁性金属粉末の表面処理剤の量が少ないため、実施例1より分散が低下したが、脱塩酸反応抑制には充分であることがわかる。実施例5は、強磁性金属粉末の表面処理剤の量が実施例1より多いが、実施例1と特性上大きな差はない。やや強磁性金属粉末の充填率が下がりBrが下がった。

【0120】実施例6は、実施例1に対し下層に非磁性層を設けた。磁性層表面粗さが平滑となる一方、磁性層を薄層化したことにより、電磁変換特性が向上した。無機質非磁性粉末表面は強磁性金属粉末の表面より化学的活性が低いため塩ビ系樹脂の脱塩反応がさらに進みにくくなりパーマロイ腐食が良化した。実施例7～9は、無

機質非磁性粉末も表面処理されているため非磁性層の分散が向上し、磁性層が平滑化し、電磁変換特性が向上した。

【0121】実施例10は、磁性層を1 μ mまで厚くしたため、厚味損失が大きくなり、やや電磁変換特性が低下した。比較例1は、CrO₂が強磁性金属粉末に対し磁気特性が低いため電磁変換特性が不十分である。また、ポリウレタンの加水分解物がヘッドに堆積した。比較例2は、比較例1に対し電磁変換特性は向上したが、ポリウレタンの加水分解が進みヘッド汚れが発生した。

【0122】比較例3は、塩ビ系樹脂を使用しているためヘッド汚れは改良されたが、塩ビ系樹脂の脱塩反応によりパーマロイ腐食が発生した。比較例4は、無機質非磁性粉末が強磁性金属粉末より活性が低いため塩ビ系樹

脂の脱塩反応は少なくなり、パーマロイ腐食がやや良化した。強磁性金属粉末の表面処理がされていないため大きな改良効果が認められない。

【0123】

【発明の効果】本発明は、その粒子表面を少なくとも有機化合物で表面処理した強磁性粉末、好ましくは強磁性金属粉末と共に磁性層の結合剤樹脂として塩ビ系樹脂を選定し、また、該磁性層を非磁性層の上に0.05～1.0 μ mの厚味で設けると共に非磁性層の結合剤樹脂を塩ビ系樹脂とすることにより、薄膜磁気ヘッドによる磁気記録において高転送レート・高記録密度を実現でき、かつ高温、多湿の経時によるヘッド汚れ、パーマロイ腐食を効果的に防止し、かつ電磁変換特性の良好な磁気記録媒体を提供できる。